

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 5 - 7 1 0 1 3	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 71013
(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 3 月 2 3 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 19 93 (1993) March 2 3 days
(54) 【発明の名称】 弾性糸	(54) [Title of Invention] ELASTIC YARN
(51) 【国際特許分類第 5 版】	(51) [International Patent Classification 5th Edition]
D01F 6/84 301 B 7199-3B	D01F 6/84 301 B 7199-3B
C08G 63/183 NMZ 7211-4J	C08G 63/183 NMZ 721 1- 4J
D01F 6/62 306 P 7199-3B	D01F 6/62 306 P 7199-3B
6/84 301 H 7199-3B	6/84 301 H 7199-3B
6/86 7199-3B	6/86 7199-3B
D02G 3/02 7199-3B	D02G 3/02 7199-3B
3/32 7199-3B	3/32 7199-3B
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 1	[Number of Claims] 1
【全頁数】 6	[Number of Pages in Document] 6
(21) 【出願番号】 特願平 3 - 2 5 4 2 9 1	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 3 - 254291
(22) 【出願日】 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 9 月 6 日	(22) [Application Date] 1991 (1991) September 6 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 3 0 0 1	[Applicant Code] 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社	[Name] TEIJIN LTD. (DB 69-054-0885)
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号	[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Minamihonmachi 1-6-7
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 斎木 紀次	[Name] Saiki Noritsugu
【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人株式会社松山事業所内	[Address] Inside of Ehime Prefecture Matsuyama City Kitayoshida-machi 77 address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) Matsuyama Works
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]

【氏名】 林 雅幸

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 77 番地 帝人株式会社松山事業所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 弾性回復性能に優れ、且つ耐光性、耐塩素性等の耐久性も優れた弾性糸を提供する。

【構成】 主としてフタル酸類と  $C_6 \sim 12$  の脂肪族  $\alpha$ 、 $\omega$ —ジオールからなる融点が  $50^\circ\text{C}$  未満又は非晶で、固有粘度が  $0.6$  以上のポリエステル (A)  $70 \sim 90$  重量%と、主としてテレフタル酸とトリメチレングリコール又はテトラメチレングリコールとからなる固有粘度が  $0.6$  以上のポリエステル (B) とを溶融反応せしめて得られるポリエステルブロック共重合体から構成される弾性糸であって、 $200\%$  伸長弾性回復率が  $85\%$  以上、且つ  $130^\circ\text{C}$   $10$  分熱処理において相互融着しない弾性糸。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フタル酸類を主たる酸成分とし炭素数  $6 \sim 12$  の脂肪族  $\alpha$ 、 $\omega$ —ジオールを主たるグリコール成分とする、融点が  $50^\circ\text{C}$  未満又は非晶で、固有粘度が  $0.6$  以上のポリエステル (A)  $70 \sim 90$  重量%と、テレフタル酸を主たる酸成分としトリメチルグリコール又はテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とする固有粘度が  $0.6$  以上のポリエステル (B)  $30 \sim 10$  重量%とを溶融反応せしめて得られるポリエステルブロック共重合体を紡糸してなる弾性糸であって、該弾性糸は  $200\%$  伸長弾性回復率が  $85\%$  以上であり、且つ  $130^\circ\text{C}$   $10$  分間の熱処理において相互融着しないことを特徴とする弾性糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な弾性糸に関する。さらに詳しくは、弾性回復性能に優れ、且つ耐光性、耐塩素性といった耐久性の面にも優れた、新規なポリエステルブロック共重合体からなる弾性糸に関する。

[Name] Hayashi Noriyuki

[Address] Inside of Ehime Prefecture Matsuyama City Kitayoshida-machi 77 address Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) Matsuyama Works

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] It is superior in elastic recovery performance, it offers elastic yarn where also and light resistance and chlorine resistance or other durability are superior.

[Constitution] Melting point which consists of aliphatic  $\alpha$ ,  $\omega$  diol of phthalic acid and  $C_6$  to  $12$  mainly with under or amorphous  $50^\circ\text{C}$ , inherent viscosity terephthalic acid and inherent viscosity which consists of trimethylene glycol or tetramethylene glycol polyester (B) of  $0.6$  or greater melt reaction doing polyester (A)  $70$  to  $90$  weight % of  $0.6$  or greater and, mainly, being a elastic yarn which is formed from polyester block copolymer which is acquired,  $200\%$  elongation elastic recovery ratio in  $85\%$  or higher, and  $130^\circ\text{C}$   $10$  min heat treatment mutual melt adhesion elastic yarn which is not done.

[Claim(s)]

[Claim 1] It designates phthalic acid as main acid component and carbon number  $6$  to  $12$  aliphatic  $\alpha$ ,  $\omega$  diol main glycol component does, melting point with under or amorphous  $50^\circ\text{C}$ , inherent viscosity where inherent viscosity designates polyester (A)  $70$  to  $90$  weight % and terephthalic acid of the  $0.6$  or greater as main acid component and designates trimethyl glycol or tetramethylene glycol as the main glycol component melt reaction doing polyester (B)  $30$  to  $10$  weight % of  $0.6$  or greater, spinning doing the polyester block copolymer which is acquired, being a elastic yarn which becomes, said elastic yarn the  $200\%$  elongation elastic recovery ratio is  $85\%$  or higher, in heat treatment of and  $130^\circ\text{C}$   $10$  min the mutual melt adhesion elastic yarn which designates that it does not do as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards novel elastic yarn. Furthermore it regards elastic yarn where details were superior in the elastic recovery performance, were superior even on aspect of durability,

## 【0002】

【従来の技術】従来、弾性糸としては、弾性回復性能が極めて優れていることから、スパンデックスが主として用いられている。しかし、スパンデックスには、耐湿熱性に劣るためポリエステル繊維との交編織物を染色し難い、光照射により黄変し易い、あるいは、耐塩素性に劣るため水着等の用途で制約を受けるといった欠点があり、このためその用途が限定されているのが実情である。

【0003】このため、近年、ポリエステルエラストマー、例えばポリエーテルエステルエラストマーからなる弾性糸が提案され、一部の用途には使用され初めている。しかしながら、この弾性糸は、耐湿熱性の面ではスパンデックスよりも優れているものの、弾性回復性能の面では逆に劣り、さらなる改善が望まれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリエステルエラストマーを弾性糸の原料とする試みは、昔から種々なされているが、上記の如く、ポリエーテルエステルエラストマー以外は実用化されていない。これは、得られる弾性糸のいずれもが、スパンデックスの性能、特に弾性回復性能に劣っていたためであり、この点が改良できれば、ポリエステルエラストマーの優れた性能が発揮され、スパンデックスの有する諸欠点が解消された弾性糸が得られるものと期待される。

【0005】したがって、本発明の目的は、スパンデックスと同等の弾性回復性能を有する、ポリエステルエラストマーからなる弾性糸を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するためには、ポリエステルブロック共重合体からなるポリエステルエラストマーにおいて、ハードセグメントの結晶性を損わないでその含有量を減少することが大切であると考え、鋭意検討した。その結果、大部分のソフトセグメント／ハードセグメントの組合せでは、ソフトセグメントの量を多くすると弾性回復性能が低下したり、耐熱性が低下して糸が膠着するものの、特定の芳香族ポリエステルをソフトセグメントとし、特定の結晶性ポリエステルをハードセグメントとする時、ソフトセグメントの量を増加させても上記欠点は発現せず、スパンデックス並の弾性回復性能が得られることを見出し、本発明に到達

such as the and light resistance and chlorine resistance consist of novel polyester block copolymer.

## [0002]

[Prior Art] Until recently, from fact that elastic recovery performance quite is superior as the elastic yarn, Spandex it is used mainly. But, because it is inferior to moist heat resistance, it is difficult to dye the blended fabric of polyester fiber in Spandex, yellowing it is easy to do with the illumination, because or, it is inferior to chlorine resistance, there is a deficiency that receives restriction with swimwear or other application, because of this application being limited is an actual condition.

[0003] Because of this, recently, elastic yarn which consists of polyester elastomer and the for example polyetherester elastomer is proposed, has started to be used by application of part. But, as for this elastic yarn, although in aspect of moist heat resistance it is superior in comparison with Spandex, in aspect of elastic recovery performance being inferior conversely, further improvement is desired.

## [0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Attempt which is made starting material of elastic yarn various has been done polyester elastomer from former times, but as though it is a description above, other than of polyetherester elastomer is not utilized. Because as for this, in each case of elastic yarn which is acquired, performance of Spandex, was inferior to especially elastic recovery performance, if is and can improve this point, performance where polyester elastomer is superior is shown, those where elastic yarn where deficiency which the Spandex has are cancelled is acquired is expected.

[0005] Therefore, object of this invention has elastic recovery performance which is equal to the Spandex, it is to offer elastic yarn which consists of polyester elastomer.

## [0006]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, in order to achieve above-mentioned object, without impairing crystallinity of hard segment in polyester elastomer which consists of polyester block copolymer, that it is important to decrease content, you thought, the diligent investigation did. As a result, With combination of soft segment / hard segment of major portion, When quantity of soft segment is made many, elastic recovery performance decreasing, the heat resistance decreasing, although yarn does glue adhesion, it designated the specific aromatic polyester

した。

【0007】すなわち、本発明によれば、フタル酸類を主たる酸成分とし炭素数6～12の脂肪族 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオールを主たるグリコール成分とする、融点が50℃未満又は非晶で、固有粘度が0.6以上のポリエステル(A)70～90重量%と、テレフタル酸を主たる酸成分としトリメチルグリコール又はテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とする固有粘度が0.6以上のポリエステル(B)30～10重量%とを熔融反応せしめて得られるポリエステルブロック共重合体を紡糸してなる弾性糸であって、該弾性糸は200%伸長弾性回復率が85%以上であり、且つ130℃10分間の熱処理において相互融着しないことを特徴とする弾性糸、が提供される。

【0008】本発明におけるポリエステル(A)は、フタル酸類を主たる酸成分とし、炭素数6～12の脂肪族グリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、ここでいうフタル酸類とは、主としてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸を対象とする。なかでもイソフタル酸が好ましいが、テレフタル酸(通常30モル%以下)やフタル酸を共重合することが結晶性低下の点で特に好ましい。また、脂肪族 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオールとは、一般式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ で表わされるジオール化合物であり、特に炭素数8～12のジオール化合物が好ましい。

【0009】なお、ここでいう「主たる」とは、少なくとも70モル%以上が上記成分からなり、且つ上記成分以外の成分からなる酸成分及び/又はグリコール成分の和が全酸成分に対して30モル%以下であることをいう。

【0010】かかる共重合成分としては特に限定されるものではなく、目的により適宜選択すればよい。例えば、低温下での弾性回復性能を改善するためには長鎖の脂肪族ジカルボン酸あるいは脂肪族のポリエーテルグリコールを共重合すればよく、また、カチオン染料による染色性を付与するためにはスルホン酸塩基を有する化合物を共重合すればよいのである。具体的な共重合成分としては、例えば、セバシン酸、ドデカンジ酸、ポリテトラメチレングリコール、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等が例示される。

as soft segment, when designating specific crystalline polyester as the hard segment, quantity of soft segment increasing, it did not reveal the above-mentioned deficiency, discovering fact that elastic recovery performance like the Spandex is acquired, it arrived in this invention.

[0007] In namely, this invention we depend, It designates phthalic acid as main acid component and carbon number 6 to 12 aliphatic, diol main glycol component does, melting point with under or amorphous 50 °C, inherent viscosity polyester (A) 70 to 90 weight % of 0.6 or greater, terephthalic acid is designated as main acid component and inherent viscosity which designates trimethyl glycol or tetramethylene glycol as main glycol component melt reaction doing the polyester (B) 30 to 10 weight % of 0.6 or greater, spinning doing polyester block copolymer which is acquired, being a elastic yarn which becomes, said elastic yarn 200 % elongation elastic recovery ratio is the 85 % or higher, elastic yarn which designates that mutual melt adhesion it does not do as feature, is offered in heat treatment of and 130 °C 10 min.

[0008] Polyester (A) in this invention designates phthalic acid as main acid component, being a polyester which designates carbon number 6 to 12 aliphatic glycol as main glycol component, phthalic acid referred to here, designates phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid as object mainly. isophthalic acid is desirable even among them, but terephthalic acid (usual 30 mole % or less) and especially it is desirable in point of crystallinity decrease to copolymerize the phthalic acid. In addition, aliphatic, diol is diol compound which is displayed with General Formula  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , the especially carbon number 8 to 12 diol compound is desirable.

[0009] Furthermore, you say here, sum total of acid component and/or glycol component where "Main" with, the 70 mole % or greater consists of above-mentioned component at least, consists of the component other than and above-mentioned component it means that it is a 30 mole % or less vis-a-vis total acid component.

[0010] As this copolymer component it is not something which especially is limited and it should have selected appropriately if due to object. In order to improve elastic recovery performance under for example low temperature, if aliphatic dicarboxylic acid of the long chain or polyether glycol of aliphatic should have been copolymerized, in addition, in order to grant dyeing behavior due to cationic dye, compound which possesses sulfonate group should have copolymerized. As exemplary copolymer component, for example sebacic acid, dodecane di

【0011】本発明にかかるポリエステル（Ａ）は、さらに融点が50℃未満又は非晶性であることが大切である。融点が50℃以上の場合には、得られるポリエステルブロック共重合体の弾性性能が低下し、目的とする弾性系が得られなくなるので、好ましくない。融点は低いほど弾性系の低温特性は良好となるが、室温下で非晶性で水飴状を呈するポリエステルであることが、弾性回復性能に優れた弾性系を得る上で特に好ましい。

【0012】かかるポリエステル（Ａ）は、通常のポリエステルの重合方法と同様にして製造することができるが、その固有粘度（35℃下オルトクロロフェノール中で測定）は0.6以上、特に0.8～1.3の範囲内のものを用いる。固有粘度が0.6未満の場合には、得られる弾性系の強度が不十分となり易いので好ましくない。一方高すぎる場合には、後述するポリエステル（Ａ）とポリエステル（Ｂ）との間の溶融反応（ブロック化反応）が進みにくくなる傾向がある。なお、ポリエステルの重合触媒としては、上記ブロック化反応終了後、該重合触媒は失活させていることが望ましいので、リン酸等で容易に失活できるチタン化合物又は錫化合物が望ましい。

【0013】また、本発明におけるポリエステル（Ｂ）は、テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリエチレングリコール又はテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。ここで酸成分がテレフタル酸以外、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸の如きものである場合には、その詳細な理由は未だ不明であるが、弾性回復性能が不十分となったり、弾性系同士が融着し易くなったりする傾向があり好ましくない。

【0014】なお、ポリエステル（Ｂ）は、結晶性が高いほど得られる弾性系の弾性回復性能は良くなる傾向があるので、第3成分の共重合量は5モル%未満、特に実質的にホモポリマーであることが望ましい。さらには、ポリエステル（Ａ）の場合と同様に、重合触媒はチタン化合物又は錫化合物が望ましく、一方固有粘度は0.6以上、特に0.8～1.3の範囲にあることが望ましい。

acid, polytetramethylene glycol, 5-sodiumsulfo isophthalic acid and 5-tetra butyl phosphonium sulfo isophthalic acid etc are illustrated.

[0011] As for polyester (A) which depends on this invention, furthermore it is important for melting point to be under or amorphous 50 °C. When melting point is 50 °C or higher, elastic performance of polyester block copolymer which is acquired to decrease, because elastic yarn which is made object stops being acquired, it is not desirable. As for melting point low temperature property of low extent elastic yarn becomes good, but to be a polyester which under room temperature displays malt syrup condition with the amorphous, especially it is desirable when obtaining elastic yarn which is superior in elastic recovery performance.

[0012] It can produce this polyester (A), in same way as a polymerization method of conventional polyester, but inherent viscosity (In ortho chlorophenol under 35 °C measurement) uses those inside range of 0.6 or greater and the especially 0.8 to 1.3. When inherent viscosity is under 0.6, because strength of the elastic yarn which is acquired is easy to become unsatisfactory, it is not desirable. On one hand when it is too high, melt reaction (block-forming reaction) with polyester (A) and the polyester (B) which it mentions later to advance is a tendency which becomes difficult. Furthermore, because after description above block-forming reaction ending the said polymerization catalyst inactivation having done is desirable as polymerization catalyst of the polyester, with such as phosphoric acid inactivation it is possible easily titanium compound or the tin compound which is desirable.

[0013] In addition, it is a polyester where polyester (B) in this invention designates the terephthalic acid as main acid component, designates triethylene glycol or tetramethylene glycol as main glycol component. When acid component other than terephthalic acid, it is something like for example 2,6-naphthalenedicarboxylic acid here, detailed reason is still unclear, but elastic recovery performance becomes the unsatisfactory, elastic yarn melt adhesion to do is a tendency which it is likely and is not desirable.

[0014] Furthermore, because as for polyester (B), extent where crystallinity is high as for elastic recovery performance of elastic yarn which is acquired is a tendency which becomes good, amount of copolymerization of third component under 5 mole%, especially being a homopolymer substantially is desirable. Furthermore, in same way as case of polyester (A), polymerization catalyst the titanium compound or tin compound is desirable, on one hand as for inherent viscosity it is desirable to be range of 0.6 or greater and especially 0.8 to 1.3.

【0015】本発明においては、以上に説明したポリエステル(A)とポリエステル(B)とを溶融反応(ブロック化反応)せしめてポリエステルブロック共重合とするのであるが、この際、ポリエステル(A)とポリエステル(B)との反応割合(重量比)は70:30~90:10好ましくは75:25~85:15とすること大切である。ポリエステル(A)の割合が70重量%未満の場合には、ソフトセグメントの割合が少なすぎて、目的とする弾性回復性能を有する弾性糸が得られなくなり、一方90重量%を超える場合には、ハードセグメントの割合が少なくなりすぎて弾性糸の耐熱性が低下するのみならず、ハードセグメントの結晶化が低下して弾性回復性能も低下することとなるため好ましくない。

【0016】また、ポリエステル(A)とポリエステル(B)とのブロック化反応をどの程度行なうかは、本発明において重要なポイントとなるが、用いるポリエステル(A)、(B)の組成及び反応比によって変化するため、一義的に定めることは困難である。しかしながら、得られる弾性糸を130℃下10分間熱処理しても弾性糸同士が融着しない範囲で、200%伸長弾性回復率が85%以上、好ましくは90%以上となるまで反応させる必要がある。

【0017】かかる反応条件は、ポリエステル(A)、(B)の組成、固有粘度、触媒の種類及びその量、ブロック化反応の温度及び圧力等種々の因子によっても異なってくるので、実際には、これらが定まった後、反応時間を変化させて、目的とするポリエステルブロック共重合体の得られる条件を見出すことになる。また別の方法としては、ポリエステル(A)、(B)ともに艶消剤等のダ化剤を含有しないものを用いて上記ブロック化反応を行ない、反応系が透明になる時点を目安とする方法がある。この方法は、反応条件が変動しても、反応終点を容易に判定できるので好ましく、通常は反応系が透明になった時点から5分以内を終点とすればよい。

【0018】かかるブロック化反応は、バッチ式、連続式、いずれの方法をも採用することができ、例えば、ポリエステル(A)の重合反応が完了した時点で、別に重合したポリエステル(B)を添加反応させる方法、ポリエステル(A)と(B)とを夫々別に重合し、連続反応機に供給してブロック化反応せしめる方法等を例示することができる。この際、反応温度は通常230~260℃が採用され、常圧下もしくは減圧下で反応される。この反応温度が上記範囲未満の温度ではポリエステル(B)が溶融し難く、且つブロック化反応速度自体も遅くなり、一方上記範囲を超える場合には、ブロック化反応の停止が困難

[0015] Regarding to this invention, melt reaction (block-forming reaction) doing polyester (A) and polyester (B) which you explain above, it makes polyester block copolymerization, but in this case, reaction proportion (weight ratio) of the polyester (A) and polyester (B) making 70:30 to 90:10 preferably 75:25 to 85:15 is important. When ratio of polyester (A) is under 70 weight %, Ratio of soft segment being too small, elastic yarn which possesses the elastic recovery performance which is made object stops being acquired, when on one hand it exceeds 90 weight %, ratio of hard segment decreasing too, heat resistance of the elastic yarn decreases furthermore, crystallization of hard segment decreasing and because it means with that also elastic recovery performance decreases it is not desirable.

[0016] In addition, which extent it does block-forming reaction of polyester (A) and polyester (B), regarding to this invention, it becomes important point, but in order to change with composition and reaction ratio of polyester (A), (B) which is used, it is difficult to decide in significant. But, 10 min heat treatment under 130 °C doing elastic yarn which is acquired, until elastic yarn in range which melt adhesion it does not do, the 200 % elongation elastic recovery ratio becomes 85 % or higher and preferably 90 % or higher, it is necessary to react.

[0017] Because this reaction condition differs composition of polyester (A), (B), with various factor such as types and its quantity of inherent viscosity and catalyst and temperature and pressure of the block-forming reaction, actually, after these become settled, it means to discover the condition where polyester block copolymer which changing, designates reaction time as the object is acquired. In addition as another method, above-mentioned block-forming reaction is done both the polyester (A), (B) making use of those which do not contain whitener or other weakening agent, there is a method which designates time point where reaction system becomes transparent as criterion. Because this method, reaction condition fluctuating, can decide reaction endpoint easily, it is desirable, usually within 5 min as the endpoint it should have designated from time point where reaction yarn becomes transparent.

[0018] As for this block-forming reaction, it can adopt also batch type, continuous system and the any method, with time point which polymerization reaction of for example polyester (A) completes, the method addition reaction of doing polyester (B) which was polymerized separately. You polymerize with polyester (A) and (B) classified by respectively, supply to the continuous reactor and you are possible to illustrate method etc which block-forming reaction is done. In this case, reaction temperature is adopted

となり易い。しかし、連続式でブロック化反応を行なう場合には、反応生成物を急冷することが容易であるため、ブロック化の反応温度は上記範囲よりさらに高い温度を採ることができる。

【0019】ブロック化反応の終了後は、引き続いて熔融紡糸する際にさらに反応が進行して得られる弾性糸の物性が低下することを抑制するため、リン酸、亜リン酸等の酸性リン化合物を添加して、ブロック化反応の触媒（ポリエステル（A）、（B）で用いられた重合触媒）を失活させておくことが望ましい。かかるリン化合物の添加量は、前記ブロック化反応触媒の1～10モル倍量が一般的である。

【0020】本発明においては、かくして得られるポリエステルブロック共重合体を紡糸して繊維となす。この紡糸方法は特に限定されるものではないが、簡便さの面から、通常は熔融紡糸方法が採用される。この際、引き取り速度と吐出速度との比を変更すると得られる繊維の伸度が変化する等、引き取り条件によっては繊維の特性が変化するので、目的に応じて適宜設定する必要がある。また、紡糸温度は、あまりに高いと紡糸中にブロック化反応がさらに進行して弾性性能が劣化する要因となるので、270℃以下、好ましくは260℃以下とするのが望ましい。

【0021】紡糸された繊維は、そのまま使用に供することができるが、必要に応じてさらに延伸や熱処理を施してもよい。熱処理の温度は通常130～180℃が採用され、延伸は、通常室温～70℃下、延伸倍率3～6倍で行なわれる。

【0022】かくして得られる弾性糸は、200%伸長弾性回復率が85%以上、好ましくは90%以上であって、130℃下10分間熱処理しても相互に融着しないことが必要である。200%伸長弾性回復率が85%未満の場合には、もはやスパンデックス並の弾性回復性能を有するとは言えず、従来のポリエステルエラストマーからなる弾性糸と同レベルのものでしかない。また、糸が130℃で融着するようなものである場合には、紡糸工程や後加工工程等で糸同士が膠着し易くなるといった問題を生ずることとなる。

230 to 260 °C usually, reacts under the ambient pressure or under vacuum. This reaction temperature with temperature under above-mentioned range polyester (B) becomes difficult to melt, and block-forming reaction rate itself slow, when on one hand it exceeds above-mentioned range, stop of block-forming reaction is easy to become difficult. But, when block-forming reaction is done with continuous system, because quench the reaction product it is easy, to do, reaction temperature of blocked than above-mentioned range furthermore is higher can take temperature which.

[0019] After end of block-forming reaction, continuing when melt spinning doing, furthermore reaction advancing, in order to control fact that property of the elastic yarn which is acquired decreases, adding phosphoric acid and phosphorous acid or other acidity phosphorus compound, the inactivation it is desirable to do catalyst (It was used with polyester (A), (B), polymerization catalyst) of block-forming reaction. As for addition quantity of this phosphorus compound, 1 to 10 molar multiple amount of aforementioned block-forming reaction catalyst is general.

[0020] Regarding to this invention, spinning doing polyester block copolymer which is acquired in this way of fiber it forms. As for this yarn-spinning method is not something which especially is limited, but from aspect of simplicity, melt spinning method is usually adopted. In this case, when ratio with take-up speed and extrusion rate is modified, because elongation of fiber which is acquired characteristic of the fiber changes it changes such as, depending upon take-up condition, it is necessary to set appropriately according to object. In addition, because spinning temperature, when it is high excessively, block-forming reaction furthermore advancing in yarn-spinning, becomes factor where elastic performance deteriorates, it is desirable to make 270 °C or below and preferably 260 °C or below.

[0021] Offering/accompanying is possible fiber which yarn-spinning is done, that way to use, but according to need furthermore it is possible to administer drawing and heat treatment. temperature of heat treatment is adopted 130 to 180 °C usually, drawing, the under room temperature to 70 °C, is usually done with draw ratio 3 to 6-fold.

[0022] As for elastic yarn which is acquired in this way, 200 % elongation elastic recovery ratio being the 85 % or higher and preferably 90 % or higher, 10 min heat treatment under 130 °C doing, mutually they melt adhesion it is necessary not to do. When 200 % elongation elastic recovery ratio is under 85 %, only it is things such as elastic yarn and same level which possess elastic recovery performance like Spandex already with not be able to say, consist of

【0023】しかしながら、用いるポリエステルブロック共重合体によっては、前記弾性回復率もしくは系の融着についての要件を満たさない場合がある。これは、ポリエステルブロック共重合体のブロック性に問題がある場合が多く、前述のとおり、ブロック化反応が進行しすぎると耐熱性が下がって系の融着が起り易くなり、一方、ブロック化反応が不十分であると、弾性回復性能が低下したり、系の解舒性が低下するといった問題が生ずるのである。このような場合には、ポリエステルブロック共重合体のブロック化度が適正となるよう前記ブロック化反応を適宜調節すればよい。

【0024】なお、本発明の弾性系には、染料、安定剤、顔料その他の添加剤が含まれていてもよい。また、本発明の弾性は、そのまま裸系の形態で用いても、ナイロン、ポリエステル等の他繊維をカバリングしたカバリング系の形態で使用してもよい。

【0025】

【発明の効果】本発明の弾性系は、スパンデックスに代表される従来の弾性系と比較して、弾性回復性能等の弾性性能は同等でありながら、耐候性、耐塩素性といった耐久性に優れているといった特徴を有するものである。また、本発明の弾性系には、従来のスパンデックスでは必須とされている各種安定剤を併用しなくても上記耐久性に優れているため、染色工程等の後加工工程で特別の注意を払う必要がなく、取り扱い性にも優れているといった特徴をも有する。

【0026】したがって、本発明の弾性系は、従来の弾性系で展開が困難とされていた耐久性を要求される分野に展開することが可能であり、その工業的価値は極めて大である。

【0027】

【実施例】以下実施例をあげて本発明を具体的に説明する。実施例において、「部」は重量部を示す。

【0028】

conventional polyester elastomer. In addition, yarn being 130 °C, when it is kind of something which melt adhesion is done, it means with to cause problem that the glue adhesion is likely to do yarn with such as yarn-spinning step and postprocessing step.

[0023] But, there are times when requisite concerning a forementioned elastic recovery ratio or melt adhesion of yarn depending upon polyester block copolymer which is used, is not filled up. When as for this, when there is a problem in blockiness of polyester block copolymer becomes many, when aforementioned sort, block-forming reaction advances too much, the heat resistance going down, melt adhesion of yarn easy to happen, on one hand, block-forming reaction is insufficient, elastic recovery performance decreases, problem that occurs unwinding behavior of yarn decreases. In this kind of case, in order for degree of blocked of polyester block copolymer to become proper, if aforementioned block-forming reaction should have been adjusted appropriately.

[0024] Furthermore, dye, stabilizer and pigment other additive may be included by elastic yarn of this invention. In addition, that way with form of bare thread using and it is possible to use elasticity of this invention, with form of covering yarn which nylon and polyester or other other fiber covering is done.

[0025]

[Effects of the Invention] As for elastic yarn of this invention, by comparison with conventional elastic yarn which is represented in Spandex, as for elastic recovery performance or other elastic performance although being equal, it is something which possesses feature that it is superior in durability such as weather resistance and chlorine resistance. In addition, with conventional Spandex not jointly using various stabilizer which are made necessary in elastic yarn of this invention, because it is superior in the above-mentioned durability, it possesses also feature that it is not necessary to pay special attention with dyeing step or other postprocessing step, is superior even in handling property.

[0026] Therefore, as for elastic yarn of this invention, it is possible, to develop in field which durability where development is made difficult with the conventional elastic yarn is required industrial value quite is large.

[0027]

[Working Example(s)] Listing below execution example, you explain this invention concretely. In Working Example, "part" shows parts by weight.

[0028]



【実施例 1】ジメチルイソフタレート 70 部、ジメチルテレフタレート 12 部、デカンジカルボン酸 40 部、ヘキサメチレングリコール 150 部を、チタニウムテトラブトキサイド 0.07 部と共に加熱し、副成するメタノール及び水を除去した。しかるのち、反応生成物を減圧できる反応釜にうつし、減圧下に反応して、固有粘度 0.95 のポリエステル (A) を得た。このポリエステル (A) に、別に同様に重合して得た、ポリテトラメチレンテレフタレート (固有粘度 0.92) (ポリエステル (B)) をポリエステル (A) 80 重量%、ポリエステル (B) 20 重量%となるよう添加し、250°C で 15 分間 1 mmHg の減圧下に反応させた。内容物は、最初は白濁していたが、約 12 分後には透明になった。15 分後、リン酸を 0.1 部添加し、更に 5 分間攪拌をしたのち取り出した。このポリエステルブロック共重合体の固有粘度は 0.96 であった。

【0029】このポリエステルブロック共重合体を 250°C で 12 ホールを有する口金から吐出させ、400 m/分 で巻取り弾性糸を得た。この弾性糸は、伸度 720%、強度 0.8 g/de であり、200% (もとの長さの 3 倍) に伸長した後ただちに回復させて測定した弾性回復率は 93% であった。この糸は、600 ppm の塩素濃度になるよう調整した次亜塩素酸ナトリウムの pH 7 の水溶液に、60°C で 2 時間浸漬したが、強度はほとんど低下しなかった。またキセノンテスターで 60°C 144 時間の照射を行なったが、着色もほとんどなく、強度も 80% 以上保持していたし、130°C 下 10 分間熱処理しても、弾性糸間の融着はほとんど認められなかった (以下耐熱性良と表す)。

【0030】

【実施例 2】ジメチルイソフタレート 70 部、ジメチルテレフタレート 12 部、アゼライン酸 34 部、デカメチレングリコール 150 部を、ジブチル錫ジアセテート 0.2 部と共に加熱し、副成するメタノール及び水を除去した。しかるのち、反応生成物を減圧できる反応釜にうつし、減圧下に反応して、固有粘度 0.98 のポリエステル (A) を得た。このポリエステル (A) に、別に同様に重合して得た、ポリテトラメチレンテレフタレート (固有粘度 0.92) (ポリエステル (B)) をポリエステル (A) 85 重量%、ポリエステル (B) 15 重量%となるよう添加し、250°C で 10 分間 1 mmHg の減圧下に反応させた。内容物は、最初は白濁していたが、約 8 分後には透明になった。10 分後、リン酸を 0.1 部添加し、更に 5 分間攪拌をしたのち取り出した。このポリエステルブロック共重合体の固有粘度は 0.92 であった。

[Working Example 1] With titanium tetra butoxide 0.07 part it heats dimethyl isophthalate 70 part, dimethyl terephthalate 12 part, decanedicarboxylic acid 40 part and hexamethylene glycol 150 part, secondary forms the methanol and water were removed. It did and after driving, it moved to reaction vessel which vacuum it is possible, reaction product reacted under vacuum, acquired polyester (A) of the inherent viscosity 0.95. Polymerizing to this polyester (A), separately, in same way it acquired, to become polyester (A) 80 weight % and polyester (B) 20 weight % it added in order polytetramethylene terephthalate (inherent viscosity 0.92) (polyester (B)), reacted under vacuum of 15 min 1 mmHg with 250 °C. contents had done first clouding, but after approximately 12 min it became transparent. After 15 min, 0.1 part it added phosphoric acid, furthermore after agitating 5 min, it removed. inherent viscosity of this polyester block copolymer was 0.96.

[0029] This polyester block copolymer discharging from die which possesses 12 hole with the 250 °C, it acquired winding elastic yarn with 400 m/min. This elastic yarn, was elongation 720 % and strength 0.8 g/de, elastic recovery ratio which elongation after doing, recovered at once in 200 % (3 times of original length) and measured was the 93 %. In order to become chlorine concentration of 600 ppm, in aqueous solution of pH 7 of sodium hypochlorite which was adjusted, 2 hours it soaked this yarn, with the 60 °C, but strength did not decrease for most part. In addition illumination of 60 °C 144 hours was done with xenon tester, (heat resistance good below you display.) where, but strength 80 % or higher keeping coloration or without for the most part, it does, 10 min heat treatment under 130 °C does, as for themelt adhesion between elastic yarn for most part is not recognized.

[0030]

[Working Example 2] With dibutyl tin diacetate 0.2 part it heats dimethyl isophthalate 70 part, dimethyl terephthalate 12 part, azelaic acid 34 part and decamethylene glycol 150 part, secondary forms the methanol and water were removed. It did and after driving, it moved to reaction vessel which vacuum it is possible, reaction product reacted under vacuum, acquired polyester (A) of the inherent viscosity 0.98. Polymerizing to this polyester (A), separately, in same way it acquired, to become polyester (A) 85 weight % and polyester (B) 15 weight % it added in order polytetramethylene terephthalate (inherent viscosity 0.92) (polyester (B)), reacted under vacuum of 10 min 1 mmHg with 250 °C. contents had done first clouding, but after approximately 8 min it became transparent. After 10 min, 0.1 part it added phosphoric acid, furthermore after agitating 5 min, it removed. inherent viscosity of this polyester block copolymer was 0.92.

【0031】このポリエステルブロック共重合体を250℃で12ホールを有する口金から吐出させ、400m/分で巻取り弾性糸を得た。この弾性糸は、伸度690%、強度0.6g/deであり、200%（もとの長さの3倍）に伸長した後ただちに回復させて測定した弾性回復率は95%であった。この糸は、600ppmの塩素濃度になるよう調整した次亜塩素酸ナトリウムのpH7の水溶液に、60℃で2時間浸漬したが、強度はほとんど低下しなかった。またキセノンテスターで60℃144時間の光照射を行なったが、着色もほとんどなく、強度も80%以上保持していたし、耐熱性も良好であった。

【0032】

【比較例1】実施例1に於いて、ポリテトラメチレンテレフタレートに代わってポリテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルブロック共重合体の合成を行なった。ブロック化反応の時間を変えて得た各種弾性糸の耐熱性と、弾性回復性を調べた。結果は表1のとおりである。

【0033】

【表1】

反応時間 (分)	ポリマーの状況	弾性回復性 (%)	耐熱性
10	白濁	65	良
15	透明	75	やや融着
20	透明	81	融着

弾性回復率：200%伸長後回復した割合

耐熱性：130℃下10分間熱処理後の糸の融着

良は融着なし

【0034】この結果より、このソフトセグメントとハードセグメントとの組合せでは、弾性回復性と耐熱性とを同時に満足させることは困難であることがわかる。ベンゼン環（実施例1）とナフタレン環（比較例1）との違いのみで、この様に大きな差が発現することは、意外な事である。

[0031] This polyester block copolymer discharging from die which possesses 12 hole with the 250 °C, it acquired winding elastic yarn with 400 m/min. This elastic yarn, was elongation 690 % and strength 0.6 g/de, elastic recovery ratio which elongation after doing recovered at once in 200 % (3 times of original length) and measured was the 95 %. In order to become chlorine concentration of 600 ppm, in aqueous solution of pH 7 of sodium hypochlorite which was adjusted, 2 hours it soaked this yarn, with the 60 °C, but strength did not decrease for most part. In addition illumination of 60 °C 144 hours was done with xenon tester, but the strength and 80 % or higher keeping coloration or without for most part, it did, heat resistance it was a good.

[0032]

[Comparative Example 1] Regarding to Working Example 1, other than using poly tetramethylene -2,6-naphthalene dicarboxylate in place of the polytetramethylene terephthalate, it synthesized polyester block copolymer to similar to Working Example 1. Changing time of block-forming reaction, you inspected heat resistance and elastic recovery of various elastic yarn which it acquires. result is sort of Table 1.

[0033]

[Table 1]

[0034] From result, with combination with this soft segment and hard segment, as for being satisfied simultaneously with elastic recovery and heat resistance it understands that it is difficult. In only difference with benzene ring (Working Example 1) and naphthalene ring (Comparative Example 1), this way

## 【0035】

【比較例2】実施例1において、ポリエステル（A）として、デカンジカルボン酸とヘキサメチレングリコールをチタニウムテトラブトキシサイド触媒で重合した、固有粘度1.04のポリエステルを用いた以外実施例1と同様にして、ポリエステルブロック共重合体を合成した。

【0036】反応生成物が透明になった時点でリン酸を添加し、5分間攪拌後取り出した。このポリマーを実施例1と同様に紡糸したが、得られた糸は粘着し解除出来なかった。また、130℃の熱風乾燥機にガラス製のボビンに巻いた糸状物を10分間入れたところ、糸状物は相互に融着してしまった。

## 【0037】

【実施例3】ジメチルイソフタレート70部、ジメチルフタレート12部、ジメチルセバケート40部、デカメチレングリコール150部を、ジブチル錫ジアセテート0.2部と共に加熱し、副成するメタノール及び水を除去した。しかるのち、反応生成物を減圧できる反応釜にうつし、減圧下に反応して、固有粘度0.96のポリエステル（A）を得た。このポリエステル（A）に、ポリテトラメチレンテレフタレート（固有粘度0.92）（ポリエステル（B））を各種比率で反応させ、実施例1と同様にリン酸添加後取り出し、紡糸した。この結果は、表2のとおりである。

## 【0038】

factthat big difference reveals is unexpected thing

## [0035]

[Comparative Example 2] In Working Example 1, as polyester (A), other than polymerized decanedicarboxylic acid and the hexamethylene glycol with titanium tetra butoxy side catalyst, using polyester of inherent viscosity 1.04 polyester block copolymer was synthesized to similar to Working Example 1.

[0036] It added phosphoric acid with time point where reaction product had become the transparent, 5 min after stirring removed. This polymer was done spinning in same way as Working Example 1, but the sticking it did yarn which is acquired and it could not cancel. In addition, when 10 min you inserted strand which in hot air dryer of 130 °C is wound in bobbin of glass, strand did the melt adhesion mutually.

## [0037]

[Working Example 3] With dibutyl tin diacetate 0.2 part it heats dimethyl isophthalate 70 part, dimethyl phthalate 12 part, dimethyl sebacate 40 part and decamethylene glycol 150 part, secondary forms the methanol and water were removed. It did and after driving, it moved to reaction vessel which vacuum it is possible, reaction product reacted under vacuum, acquired polyester (A) of the inherent viscosity 0.96. In this polyester (A), reacting with various ratio, after phosphoric acid adding the removal and spinning it did polytetramethylene terephthalate (inherent viscosity 0.92) (polyester (B)) in same way as the Working Example 1. Result is sort of Table 2.

## [0038]

【表 2】

[Table 2]

ポリエステル (A) / ポリエステル (B)	ポリエステル ブロック共重合 体の固有粘度	弾性回復率 (%)	耐 熱 性
65/35 (比較)	0.96	74	良
70/30	0.95	85	良
75/25	0.96	89	良
80/20	0.95	92	良
85/15	0.95	94	良
90/10	0.96	95	やや融着
95/5 (比較)	0.96	測定負荷	—

弾性回復率：200%伸長後回復した割合

耐熱性：130℃下10分間熱処理後の糸の融着 良は融着なし

【0039】

【実施例 4】実施例 1 に於いて、ポリテトラメチレンテレフタレートに代わり、同様に重合して得たポリトリメチレンテレフタレート（固有粘度 0.80）を用いて、ポリエステルブロック共重合体を得た。このポリマーを紡糸した糸は、弾性回復率（200%伸長後）91%であった。また、130℃下10分間熱処理しても糸の融着は認められなかった。

[0039]

[Working Example 4] Regarding to Working Example 1, polymerizing in place of polytetramethylene terephthalate, in the same way, it acquired polyester block copolymer making use of poly trimethylene terephthalate (inherent viscosity 0.80) which it acquires yarn which this polymer spinning is done was elastic recovery ratio (Rear of 200 % elongation) 91 %. In addition, 10 min heat treatment under 130 °C doing, melt adhesion of yarn was not recognized.